

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-096168

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 2001-477844 [52] WPIDS

DNN N2001-353669 DNC C2001-143379

TI Photocatalyst coating for wall surfaces of buildings, window glass,
contains polycondensate of organic polysiloxane and oxide semiconductor
photocatalyst which has visible light activity under photoirradiation.

DC A26 A82 D22 E32 G02 J01 J04 L01 L02 P42

PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG

CYC 1

PI JP 2001096168 A 20010410 (200152)* 11p <—

ADT JP 2001096168 A JP 1999-275283 19990928

PRAI JP 1999-275283 19990928

AN 2001-477844 [52] WPIDS

AB JP2001096168 A UPAB: 20010914

NOVELTY - The photocatalyst coating consists of polycondensate of organic polysiloxane compound and a photocatalyst. The photocatalyst is an oxide semiconductor which has oxygen defect by which the photocatalyst is stabilized and has visible light activity under photoirradiation.

USE - For outer wall surface, roof surface and window glass surfaces of buildings, blind, curtain, protection wall of road, inner wall of tunnel, internal equipment surface of vehicle, mirror surface (claimed).

ADVANTAGE - Photocatalytic activity can be provided on various goods. Superior hydrophilicity, fog prevention and dirt resistance are observed.

(3)

【0005】また、光触媒を適用するためには、種々の基板に酸化チタンを含有する微膜を形成する必要があり、酸化チタンを含有する微膜としては、例えば、特開平8-164334号公報、特開平8-67835号公報、特開平8-155308号公報、特開平10-66830号公報、特開第2756474号特許に記述のものを用いることができる。しかし、いずれの微膜も使用している酸化チタンが可視光線による光触媒活性を有するものではないため、十分な性能が得られなかったのが実状である。

【0006】そこで本発明の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有するコーティングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コーティングを用いた物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機ポリシリキサン化合物の直鎖化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることとを特徴とする光触媒コーティングに関する。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化亜鉛、酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。上記光触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠陥を有し、可視光照射下で優れた活性を有する触媒を挙げることができる。

【0008】また、本発明は、上記本発明のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明についてさらに説明する。本発明で使用する光触媒は、安定した酸欠陥を有する酸化物半導体であり、可視光照射下で活性を有するものである。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化亜鉛-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることが、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0010】代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合、上記光触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸欠陥を有するものである。また、酸化物半導体が二酸化チタンである場合、上記光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパターン（すなわち、実用的に有益でない二酸化チタンからなるものである。）及びX線回折(XR

D)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン及びルチル型二酸化チタンの両方のパターンを有する。アナターゼ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンとが混在する二酸化チタンからなるものであることができる。

【0011】以下、酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明で用いる光触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O1s/Ti2p)により特定でき、例えば1.99以下である。より好ましい面積比(O1s/Ti2p)は、1.5~1.95の範囲である。また、酸化物半導体の酸欠陥の安定性は、本発明の触媒が、例えば、酸欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比(O1s/Ti2p)が1週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸欠陥は極めて不安定で、空気中では、短時間で消失する。しかし、本発明で用いる光触媒が有する酸欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、この触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸欠陥が短期間に消失することなく、触媒として安定的に使用することができる。

【0012】二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2eV、ルチル型が3.0eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明で使用する光触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加え、可視光のみによっても光活性化される。上記光触媒の可視光による光活性の程度は、酸欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400nm以上の光をカットしたブラックライト照射下における活性を100とした場合、420nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の光触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンの場合、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。

【0013】また、本発明で用いる光触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400~800nmの可視光照射下でNOx酸化活性を有することを意味する。従来のアナターゼ型二酸化チタンは、上記バンドギャップを有するため、400nm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500nmを超える600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒はこれまでに知られていない。例えば、水

素プラズマ処理方法は希ガス類元素プラズマ処理方法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(90除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(90除去活性)は、少なくとも30であり、好ましくは50以上であり、最も好ましくは80以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(90除去活性)は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。

【0014】光触媒の活性が高いと言われている石原誠策(株)製のアナターゼ型二酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(90除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNOx酸化活性(90除去活性)はほぼ0であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。尚、上記NOx酸化活性(90除去活性)の測定には、光源として300Wキセノンランプを用い、日本分光照射装置により半値幅20nmの単色光を用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半値幅20nmの単色光である。

【0015】このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定な酸欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定したESRにおいて、g値が2.003~4であるシグナルが観察され、かつこのg値が2.003~4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きくなるものであることが出来る。上記条件下におけるESRにおいて測定される、g値が2.003~4であるシグナルは、酸化チタンの酸欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまで知られている。しかし、上記シグナルが、420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

【0016】真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003~4であるESRシグナルの強度I0と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003~4であるESRシグナルの強度I1との比率(I1/I0)は、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(I1/I0)は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以上である。さらに、上記に加えて、g値が1.96を暗黒下で測定されたESRにおいては、g値が1.96を暗示すTi3+に帰属されるシグナルが実質的に観察されない物であることが、可視光活性に優れた光触媒である

(4)

いう観点からは好ましい。

【0017】但し、用途によっては、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいては、g値が1.96を示すTi3+に帰属されるシグナルが観察される。Ti3+を実質的に含有する光触媒を用いることが好ましい場合もある。Ti3+を実質的に含有する光触媒は、Ti3+に帰属されるシグナルが実質的に観察されない光触媒に比べて、可視光活性は劣るが、防錆効果等に優れたという観点からは好ましい。

【0018】酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合と同様であり、紫外線下における光活性に加え、可視光のみによっても光活性化される。可視光による光活性の程度は、酸欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。さらに上記光触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

【0019】さらに、本発明に使用する光触媒である上記酸化物半導体粒子の粒子径は、本発明のコーティングの膜厚等と得られるコーティングの光触媒活性等を考慮して適宜決定することができる。光触媒粒子は、2次粒子の平均粒子径が、例えば、0.05~10μmの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンの場合、1次粒子径の平均粒子径は、例えば、1~300nmの範囲であることができるが、高い光触媒活性を有するという観点から、1次粒子径の平均粒子径は10nm以下であることが好ましい。また、2次粒子の平均粒子径は、例えば0.1~5μmの範囲であることが適当である。

【0020】上記酸化物半導体からなる光触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマで処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理室内への大気投入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化亜鉛-酸化チタン複合酸化物であることが、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0021】水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態において酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間曝露することで行うことができる。また、希ガス類元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波、γ線を照射した減圧状態において酸化物半導体に、希ガス類元素

(7)

安定な酸欠大気を有する光触媒とすることで、本発明の基材がガラ
ス、セラミックスや樹脂を得ることもできる。基材がガラ
ス、セラミックスや樹脂の場合、透明材料からなる場合には、光
触媒の平準化による黄色を防止するという観点から、コーテ
ィングの膜厚は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。コーテ
ィングが得られれば、ほぼ透明の透明材料を得ることができ
る。更に、向上する。コーティングの阻光特性も一般には向上する。

【0037】本発明のコアティングは、可視光を含む光線照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させると、前記被分解物を分解させて分解させることができる。被分解物は、無機化合物、有機化合物、細胞細胞及び微生物体からなる。また、媒体は、例えば、水や空気であることがよくある。また、媒体は、例えば、水や空気であることがよくある。より具体的に、懸濁液や含有物質（例えば、炭酸水素塩や石炭酸製品を含む汚水や排水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線は、可視光を含む光線供給手段であるものであればよい。例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

0038】本発明によれば、本発明のコーディングまたはデコーディング装置は、可視光を含む光源を照射するための光源ユニットと、本発明のコーディング装置が可視光を含む光を反射する。光線からなる映像信号を生成することができる。

例えば、空気清浄機用のフィルタであることができて、可視光を含む光を照射するための光源は、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。

0039) 少なくとも可視光線を含む光を照射した本
 発明のコーティング (物品) に被分解物を含む空気を接
 せさせることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気であ
 る場合、触媒と、触媒により空気に含まれる悪臭の原
 物質を分解し、悪臭を低減または完全に除去するこ
 とができ、また、空気が触媒を含む空気である場合、触媒との
 触媒により空気に含まれる触媒の少なくとも一部を死
 滅させることができ、空気が触媒及び触媒を含む場合
 は、上記作用が並行して得られることは勿論である。
 0040) 本発明のコーティングを用いることで、少
 なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒ま

は光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

【0041】本発明のコーティングは、上記のように物を分解するのみならず、超親水化を示す。本発明のコーティングに照射すると、超親水化の表面が一高

を水中に保持しても、表面の酸素化による程度特許される。時間の経過に伴い表面の酸素化は殆ど物質が消失され、表面が次第に超親水性を失った場合でも、再び光照射すれば超親水性は回復する。本発明のコーティング層を最初超親水性にするためには、安定な超親水性のコーティングを付与し高いエネルギーの波長をもった光線（本発明の場合、可視光を含む光線）を利用することできる。屋内や夜間においても、人工光源によって表面を光面起することができ、例えば、蛍光灯や白熱灯によって容易に酸素化超親水性化され、人工光源による光照射の表面が一層超親水性化された後は、比較的微弱な光によって超親水性を維持し、或いは、回復させることができる。

【0042】表面の超親水化は種々の用途に応用することができ、例えばは基材としては、車両用バックミラー、浴槽用又は洗面用鏡、歯科用眼鏡、道路鏡のようにな鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、透明用レンズのようなレンズ；プリズム；鏡物や盛増塔の盛ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の盛ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモビル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の風防ガラス、防塵用又はスポーツ用ゴーグル又はマスク（潜水用マスクを含む）のシールド；ヘルメットのシールド；冷熱交換器列ケースのガラス、計測機器のカバーガラスを含む、本発明のコーティングを施した透明部材に光を照射し、光線が水化面することにより、コーティングの表面を超親水化すると、空気中の水分や湯気が凝結しても、遊園地の水は個々の水滴を形成することなく一様な水膜に化すので、表面には光反射特性の悪化は発生しない。同様に、浴槽ガラスや車両用バックミラーが降雨や水しぶきを浴び、レンズやヘルメットのシールドが霧や水しぶきを浴びても、表面に付着した水滴は速やかに一様な水膜に広がるので、凝結した目障りな水滴が形成されない。これにより、高度の視界と可視性を確保することができ、車両や交通の安全性を保障し、種々の作業や活動の効率を向上させることができる。

【0043】本発明のコアティングは、基材の表面を絶縁防水化することにより、基材の表面を水雨により自己浄洗（セルフクリーニング）することができるとする。基材は、木材、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、またはその他の材料で形成された建築物の外装、窓枠、構造部材、遮光ガラス；自動車、鉄道車両の外装、航空機、船舶の上の保護用の外装および塗装；家具や物品の外装、防塵ガラス、および塗料を含む。また、各種表示装置、広告看板、電飾、照明器具等を含む。

[illegible]

【0044】光触媒コーティングの表面は水との接触角が 10° 以下、好ましくは 5° 以下、特に約 0° になる程度に高い親水性に調水化されるので、親油性成分を含む汚染物質が表面に付着しにくく、結土鉱物のような無機成分も容易に表面から洗い流される。こうして、基材の表面は自然の光触媒作用により高度に自己浄化され、汚染に維持される。例えば、高価に高純度のガラスを試き作業は不要になるが、大幅に安くことができる。

【0045】本発明のコーティングを、建物や窓ガラスの表面に塗け、表面を高度に親水化するものは、建築物や物品の表面に塗けることにより、表面が汚れるのを防止することとできる。親水性化された表面は、大気中に浮遊する微塵のよごれや汚染物を同伴する雨水が流下するときに、汚染物が表面に付着するのを阻止する。従って、前述した降雨に起因して高圧に曝露する建築物などの表面にはほぼ恒久的にガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、それらの組み合わせ、又はそれらの樹脂体形成された装置又は物品（例えば、建物の外装、建物内装材、窓ガラス、住宅設備、便器、花壇、洗面台、調理用器具、食器、生活用品、調理レンジ、キッチン用品、所蔵品、衣類類）の表面に本発明のコーティングを設けることもできる。油や脂肪で汚れたこれらの物品を水で洗滌し、又は水で濯ぐと、油汚れは超親水性化された光触媒性コーティングの表面から吸着され、湯に除去される。例えば、油や脂肪で汚れた食器を洗滌するときに、コーティングを使用することなく洗浄することとできる。

【0046】本発明のコーティングを光固結して表面を鏡面化する、基材の表面に付した凸凹縫合又は凹溝は表面に広がり、一様な模様を形成する。又例えば紙交換装置の紙搬フランクに適用すると、紙交換装置の通紙が縫合フランクによって目詰まりするのを防止し、紙交換率を増加させることが可能になる。即ち、この方法は、窓ガラス、風防ガラス、補板に適用され、木層後の表面の乾燥を促進することができる。

【0047】
【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。
【例1】

ナタターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）10gを3500mlの石英反応管に收容した。石英反応管にRFプラズマ発生装置を装着し、反応系内を真空ポンプで排気した後、500Wの電磁波

(13. 56 GH₂) を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、プラズマを発生させた。そして、水蒸気（減圧を30 mノ）を系の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタンの表面温度は3分間処理した。尚、二酸化チタンによる低添加により石英管壁を40℃に加熱し、その温度を反応開始中維持した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断り、この状態で真空度が1トール上昇するのに1時間以上を要した。

【0043】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末を、紫外線照射分光分析 (XPS) により、チタンの 2p 電子に帰属するピーク (458. 8 eV (T i 2 p_{3/2}) と 464. 6 eV (T i 2 p_{1/2}) の面積とチタン 2s 電子に帰属するピーク (531. 7 eV (O 1 s) の面積) とを求めた。得られた面積比 (O 1 s / T i 2 p) は、1. 91 であった。また、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比 (O 1 s / T i 2 p) は、2. 00 であった。この試料を 1 週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1 s / T i 2 p) は、1. 91 であった。さらに、この試料の 1 か月後の面積比 (O 1 s / T i 2 p) にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料を X 線回折試験に付した。結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンの試料及び処理後の試料の ESR スペクトルが観察された。測定は、真空中 (0. 1 Torr) 、77 K で行った。その結果、参考例 1 の触媒 (プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン) は、420 nm 以上の可視光で触媒が弱くなる値 2. 003 ~ 4.1 にシグナルが観測された。さらに、この可視光のピークは、試料を 1 週間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持された。また、参考例 1 の触媒は、値が 1. 98 にシグナルを示す T i 3+ に帰属されるシグナルは観測されなかった。

0049】 实施例1

例 1 で得られた光塩炭を含有する本発明のコーティ
 ング、
 尚、以下の実施例において、「固」および「%」は
 以下に示すインソポモノールの分解割合を以て表し
 たい。

例 1 のインソポモノールは、
 キシラン系インダー（オキソモ（株）製）を用い
 た。このインダーは、メチルトリメトキシシラン 10
 重量部とコロイド状シリカの水分散液（固形分 9%）の
 混合物を加水分解して調製されたもので
 ある。このインダー 100 g と参考例 1 のサンプル 5
 g と混合し、得られた混合物にインソポモノール 100
 g を加えて原料とした。100 cm² のアルミ板に
 厚 15 μm となるように塗布し、180℃で 20 分間
 乾燥した。

50 焼付乾燥した。

(9)

【0050】得られた光触媒コーティングを有するアルミ板（鏡用試料）を、ガラス製ベージュ内に設置した。光線には、400nm以下の紫外線をカットするガラスフィルムを用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルムを用いた場合を可視光照射とした。また550nm以上の光線をカットするガラスフィルムを用いた場合を全光照射とした。系内のアルデヒドを十分に除去した後、イソプロパノールを反応室内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。イソプロパノールが吸着平衡に達した後、所定時間照射を行った。光線は、ガスクロマトグラフ（FID）で分析した。光線

キセノンランプ (全光照射)	キセノンランプ (可視光照射)	照射時間 (分)
実施例1	100ppm	90
比較例1	0ppm	90

【表1】

【0052】実施例2（NOxの酸化活性測定）

実施例1で作製した鏡用試料をバイレックスガラス製反応容器（内径160mm、高さ25mm）内に設置した。光源には300Wキセノンランプを用い、日本光照射装置により半波長20nmの単色光として、光を照射した。上記反応容器に温度0%RHの乾燥空気（NO:1.0ppm）を1.6リットル/分の流速で連続的に供給し、反応出口におけるNOの濃度変化をモニターした。NOの濃度は、オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモニタリングの結果、未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した鏡（比較例2）を用いた試料の結果を表3に示す。

【表2】

測定波長 (nm)	NO除去濃度 (%)
360	27.6
430	8.5
470	7.2
520	2.3
570	1.6

【0054】

【表3】

測定波長 (nm)	NO除去濃度 (%)
360	28.8
430	4.1
470	1.6
520	0
570	0

【0055】上記表2に示す結果から、作成した鏡用試料（本発明のコーティング）は、少なくとも600nmまでの可視光によって窒素酸化物を除去する効果を有す

射後のアセトン濃度生成量を表1に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様に鏡に塗布し、塗布した試料を用いて同様の試験を行い、結果を比較例1として表に示した。下記表1に示す結果から鏡用試料は、可視光によってイソプロパノールに対する高い光分解性を有することが分かる。また、比較例1の試料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を用いて作成した鏡を用いた）は、イソプロパノールに対する可視光による光分解性は有さなかった。

【0051】

【表1】

ることが分かる。一方、比較例1のコーティングは、可視光によって窒素酸化物を酸化除去する効果を示さなかった。

【0056】実施例2

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）1.0gと200mlの石英製反応管に充填した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、4.00Wの電圧（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量3.0ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を吸着しながら30分間処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するに40分を要した。

【0057】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti2p_{3/2}）及び464.6eV（Ti2p_{1/2}））の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O1s））の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ

9

(10)

定した。真空中、77K、暗黒下で測定されたESRに於いて、プラズマ処理後の試料には、処理前の試料に観測されなかったg値が1.98を示すT₁3+に帰属されるシグナルが観測された。即ち、参考例2の鏡（プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン）は、通常のアナターゼ型二酸化チタンには見られないg値1.982にピークが観測された。また、このピークは、加熱により減少した。

【0058】実施例3（防曇試験）

参考例2で得られたプラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）50gを、実施例1と同様のアルコキシラン系バインダー（オキソモ（株）製）100gとイソプロパノール60gを混合して鏡料とし、鏡用コンクリート平板（JIS A 5304、15×

放置前	放置後
実施例3	鏡面直後と同様
比較例3	鏡面直後と同様

ほとんどの変化なし
鏡の生成が著しく鈍色を呈している

【0060】実施例4（超親水性）

参考例1で得られた光触媒を含有する本発明の透明なコーティングによる超親水性効果を以下に検討した。テトラエチルシラン（和光純薬）0.60gと参考例1で得られた光触媒1.07gとエタノール20.89gと純水0.36gを混合し、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をデッピング法によりガラス基板の表面に塗布した。このガラス基板を約90分間約160℃の温度に保持することにより、テトラエチルシランを加水分解と脱水縮重合に付し、参考例1で得られた光触媒粒子が固定化シリカのバインダーで結集された透明なコーティングを基板表面に形成した（実施例4）。チタニアとシリカの重量比は約1であった。

【0061】得られたガラス基板を数日間暗所に放置した後、光源には、400Wキセノンランプ（ウシオ電機（株）製）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルター及び455nm以上の赤線をカットするガラスフィルターを用いて、可視光を約1時間照射し

15×6cm）に刷毛を用いて塗布し、180℃で20分間乾燥させたものを試料とした。上記で作製した防曇用試料は、海水循環水槽中に暴露する、海水シャワー中に暴露する、及び曇り（淀み付）に暴露する、3種類の状態で、それぞれ1年間放置した。放置前及び放置後の試料は、外観検査（汚れの量）で比較した。結果を表4に示す。試料の比較のため、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01）を用い、塗料としコンクリート平板に刷毛を用いて塗布して作製した試料と同様の試験を行い、結果を比較例3として表4に示した。

【0059】

【表4】

た。照射後の基板表面の水との接触角を接触角測定器で測定したところ0°であった。一方、参考例1で得られた光触媒を、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01））に於いて、上記と同様にコーティングを有するガラス基板（比較例4）を作製し、可視光照射後の接触角を測定した。その結果、接触角は約20°であった。実施例4及び比較例4のガラス基板について防曇性を評価した。その結果、実施例4のガラス基板については表面に曇りが観測されなかったのに対して、比較例4のガラス基板については表面に曇りが観測された。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、可視光活性を有する光触媒をコーティングを担持することができる。このコーティングを用いることで、種々の物品に光触媒を付与することができ、また、物品の表面に超親水性や防曇性及び防汚性等を付与出来る。

フロントページの続き

(5)Int. Cl. 7 鏡用配号

C09D 5/16

183/04

F1

C09D 5/16

183/04

フロンツト' (発明)

(11)

Fターム(参考) 4D076 CA37 CA39 CA45 EB43
4G047 CA02 CB04 CC03 CD03 CD07
4G089 HA08 BA00 BA02A BA02B
BA04A BA04B BA05A BA07A
BA08A BA14A BA14B BA16A
BA17 BA18 BA20A BA22A
BA22B BA48A BB04A BB06A
BC12A BC50A BC51A BC52A
BD05A BE32A BE32B CA01
CA07 CA08 CA10 CA11 CA13
CD10 EA07 EB16Y EB19
EC22X EC27 ED02 FA03
FB06 FE23
4J002 CP031 DA038 DE096 DE136
DE186 DJ008 DJ017 FA087
FD017 FD146 FD186 FD196
FD208 GD00 GH01
4J038 DL021 DL031 HA216 HA436
HA446 KA04 PB05